

SÉRIE A,
N° 2452
N° D'ORDRE :
3324

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACK POWLES

- 1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE HBr
ET DBr A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT LIQUIDE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1951 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER, *Président.*
LUCAS, *Examineurs.*
GRIVET, *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

—
1952

SÉRIE A,
N° 2432
N° D'ORDRE :
3324

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACK POWLES

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE HBr
ET DBr A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT LIQUIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1951 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER, *Président.*
LUCAS, *Examineurs.*
GRIVET, *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB.....	T	Physique du globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	P. DRACH.....		Zoologie.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	KASTLER.....		Physique.
HENRI VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS.....		Physique.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	ARNULF.....		Optique appliquée.
PÈRES.....	T	Mécanique rationnelle.	MAX MORAND.....		Physique.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	SOLEILLET.....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	DANJON.....	T	Astronomie.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	LAPORTE.....		Physique générale et Radio-activité.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JANET.....		Mathématiques générales.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....		Chimie-Physique.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	AUDUBERT.....		Electrochimie.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	PONCIN.....		Mécanique des Fluides.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
PREVOST.....	T	Chimie organique	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	JUNG.....		Pétrographie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
MONNIER.....		Physiologie générale.	WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
ROCARD.....	T	Physique.	JACQUINOT.....		Physique (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales.	VASSY.....		Physique de l'Atmosphère.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	PRUVOST.....	T	Géologie.
FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique mathématique.	AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
			HOCART.....		Minéralogie.
			MACHEBOEUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER.



PREMIÈRE THÈSE

LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE HBr ET DE DBr A L'ÉTAT SOLIDE.

Sommaire. — Mesure des propriétés diélectriques de HBr et DBr solides dans une gamme beaucoup plus étendue de températures et de fréquences (80 c : s-20 Mc : s) que ne l'avaient fait Smyth et Hitchcock [1], qui n'avaient d'ailleurs étudié que HBr.

Ces recherches confirment les résultats acquis en ce qui concerne le domaine de dispersion électrique de fréquence relativement basse qui disparaît subitement au premier point de transition (point λ) de ces cristaux.

Elles apportent, en outre, des faits nouveaux :

1° Existence d'un second domaine de dispersion de fréquence plus élevée, domaine qui subsiste au-dessus du point λ et s'amplifie encore;

2° La courbe du logarithme de la fréquence critique en fonction de l'inverse de la température absolue a été établie pour les deux corps et les deux domaines de dispersion. On peut en déduire les énergies d'activation, la hauteur des barrières de potentiel qui s'opposent à l'orientation des molécules par le champ. Mais la courbe correspondant à la dispersion en basse fréquence de HBr semble aberrante, tandis que celle de DBr apparaît comme normale (sensiblement une droite).

L'auteur présente un essai d'interprétation théorique de ces faits nouveaux. Le second peut s'expliquer en assez bon accord avec l'expérience par un *effet tunnel de rotation* présent dans HBr, négligeable dans DBr, par suite de la différence des masses de H et D.

1. Introduction ⁽¹⁾. — Ces recherches ont eu pour objet d'approfondir notre connaissance des propriétés diélectriques des halogénures d'hydrogène à l'état solide. Nous avons déterminé ces propriétés (constante diélectrique ϵ' et constante de perte ϵ'') pour HBr sur des gammes de fréquences et de températures plus grandes qu'on ne l'avait fait auparavant. Les mesures ont été étendues à DBr sur lequel on ne savait rien.

HBr est intéressant parce qu'il a trois points de transition à l'état solide (points λ de la chaleur spécifique), qui se trouvent à des températures de 89,7 113,6 et 116,9° K [7], [8]. DBr n'a que deux transitions à 93,5 et 120,3° K [9] ⁽²⁾. Les expériences ont été faites avec une cellule diélectrique spécialement conçue et construite pour l'étude de ces

corps; elle nous a permis de travailler jusqu'à une température de 63° K. Les mesures de l'impédance électrique de la cellule et, par conséquent, des propriétés diélectriques du corps étudié ont été faites sur trois ponts de mesures qui existent au laboratoire de Chimie physique et qui nous ont permis de travailler à des fréquences comprises entre 80 c : s et 20 Mc : s. Les meilleures mesures antérieures [1] se bornaient à des fréquences de 300 c : s à 60 kc : s et une gamme de température plus restreinte.

On trouvera dans cet article une description du dispositif expérimental, les résultats expérimentaux, et une interprétation de ces derniers.

2. Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental comporte trois parties :

1° Un appareil servant à préparer le corps pur, et à remplir directement la cellule de mesure;

⁽¹⁾ Résumé d'une Thèse de Doctorat ès sciences, soutenue à Paris en juin 1951.

⁽²⁾ Pour une revue récente des données expérimentales sur ces corps, voir [2].

2° Une cellule diélectrique de mesure pour basses températures;

3° Trois ponts de mesure d'impédance pour la détermination des propriétés diélectriques du corps étudié.

2.1. LA CELLULE DE MESURE. — En raison de la nature extrêmement hygroscopique et corrosive des corps étudiés, on a construit spécialement pour ces

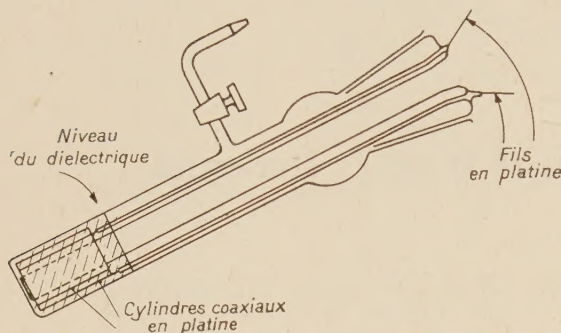


Fig. 1.

mesures, une cellule diélectrique dont la forme est indiquée schématiquement sur la figure 1. Elle se compose essentiellement de deux parties :

1° Un tube extérieur terminé à sa partie supérieure par une partie rodée et portant un embranchement latéral par lequel arrivera l'acide gazeux après que le vide ait été fait dans la cellule. Ce tube extérieur sert de récipient à l'acide solide.

2° Une partie intérieure terminée à son extrémité supérieure par un cône rodé s'encastant dans le cône rodé du tube extérieur et servant de support au condensateur de mesure lui-même : celui-ci est constitué par deux électrodes de platine cylindriques coaxiales, dont la position relative est fixée par de petites plaques de mica. Le diélectrique remplira le tube extérieur jusqu'à un niveau supérieur à celui des électrodes. Aux deux cylindres sont fixés deux fils de platine menant à l'extérieur. La sortie de ces fils sert de point de départ pour les fils de jonction de la cellule avec l'appareil de mesure. Les deux fils passent à l'intérieur de petits tubes de verre depuis le rodage jusqu'auprès des électrodes, pour que le seul chemin électrique effectif entre les fils passe à travers le diélectrique.

Le tube intérieur permet l'introduction d'un thermomètre à résistance de platine dont la spirale se trouve donc ainsi à l'intérieur de l'échantillon diélectrique.

Sous cette forme, la cellule permet à la fois le branchement direct sur l'appareil de préparation et le démontage complet de la cellule en cas de nécessité. On peut, en outre, plonger la partie inférieure

dans un bloc massif en laiton évidé au centre et maintenu lui-même à la température voulue. L'échantillon est donc complètement entouré d'une enceinte isotherme, tandis que la partie supérieure de la cellule reste à la température ambiante.

Tous les robinets et les rodages sont graissés uniquement à l'aide de graisse de silicone.

2.2. ÉTALONNAGE DE LA CELLULE. — La cellule était étalonnée, dans les conditions de la mesure, avec un liquide connu. Le bloc, le cylindre extérieur et le thermomètre, étaient mis à la terre, ce qui donnait la valeur minimum de la capacité parasitaire C_p . Le circuit équivalent est indiqué sur la figure 2 a. La self L qui est due aux fils, ne joue de rôle important qu'à haute fréquence, mais elle limite la fréquence maximum de mesure à environ 20 Mc : s.

La conductivité de la cellule elle-même était toujours négligeable devant les pertes diélectriques. La capacité parasitaire C_p reste constante. La capacité à vide est $C_u + C_p$. L'échantillon est assimilé à une capacité C et une résistance R , en parallèle C et R sont liés aux constantes diélectriques ε' et ε'' par les relations

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_u} \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f R C_u}; \quad (1)$$

ε' et ε'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$; ε' est la constante diélectrique ordinaire et ε'' est une mesure des pertes diélectriques.

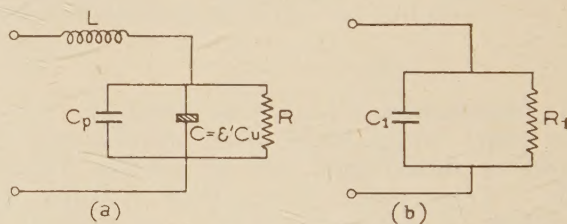


Fig. 2.

Nous avons trouvé commode de mesurer par les ponts la capacité C_1 et la résistance R_1 , apparentes de la cellule entière (fig. 2 b), puis de calculer les valeurs de C et R à partir des relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= (C + C_p) \frac{1 - \omega^2 L(C + C_p) - \frac{L}{(C + C_p)R^2}}{[1 - \omega^2 L(C + C_p)]^2 + \left(\frac{\omega L}{R}\right)^2}, \\ \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{R} \frac{1}{[1 - \omega^2 L(C + C_p)]^2 + \left(\frac{\omega L}{R}\right)^2}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

où $\omega = 2\pi f$.

Sauf pour les plus hautes fréquences $\frac{L}{(C + C_p)R^2}$ et $\left(\frac{\omega L}{R}\right)^2$ sont négligeables.

On fait une première mesure à basse fréquence, la cellule vide, puis contenant du benzène pur ou un autre liquide étalon, ce qui permet de calculer C_p en prenant la valeur connue de ε' . Pour notre cellule, on avait $C_u = 14,3$ pF et $C_p = 7,6$ pF. L est déterminé par des mesures à haute fréquence, la cellule remplie de benzène dont la conductivité est négligeable. Les équations (2) prennent alors la forme

$$C_1 = \frac{C + C_p}{1 - \omega^2 L(C + C_p)}, \quad (3)$$

où L est la seule inconnue. On a trouvé ainsi $L = 0,42 \mu\text{H}$. La constance de L à différentes fréquences indique la validité de la figure 2 a.

Le thermomètre à résistance de platine était étalonné par les points fixes convenables. Il était possible de mesurer T à $1/10^\circ$ de degré.

2.3. LES PONTS DE MESURE. — Les mesures diélectriques étaient faites sur trois ponts différents suivant la fréquence : un pont Schering de 80 c : s à 12 kc : s, un pont S. E. L. T. de 12 kc : s à 400 kc : s et un pont « double T » de 600 kc : s à 20 Mc : s. Les circuits des trois ponts sont indiqués sur la figure 3.

Le pont Schering a été construit au laboratoire de Chimie physique par M^{me} Dalbert et M. Surdut; il est du type classique adapté aux mesures diélectriques. Il est nécessaire de dire seulement que les mesures étaient faites, par une méthode de substitution, à des fréquences fixes : 80, 125, 320, 800 c : s; 1, 2, 5, 8 et 12 kc : s. Le pont est équilibré par variation de C_A et C_p , sans et avec la cellule branchée. La variation de C_p donne directement C_1 , tandis que R_1 se calcule par la relation

$$\frac{1}{R_1} = \omega^2 R_A C_T \Delta C_A, \quad (4)$$

où ΔC_A est le changement de C_A qui rétablit l'équilibre; C_T est la capacité totale du bras contenant C_p . Le calcul de C_1 et R_1 est plus compliqué dans le cas de grosses pertes.

Nous avons construit une boîte supplémentaire pour pouvoir appliquer à l'échantillon une tension constante jusqu'à 300 V en même temps que la tension alternative. Ceci nous a permis de chercher un effet ferroélectrique dans les corps étudiés.

Le pont S. E. L. T. était un pont commercial quelque peu amélioré au laboratoire. L'équilibre du pont est fait sans et avec la cellule branchée, par variation de C_G et R_N ; C_1 est égal à la variation de C_G ; R_1 est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{N_2}} - \frac{1}{R_{N_1}}. \quad (5)$$

Les détails de l'installation de ce pont, comme pour le pont Schering, seront trouvés ailleurs ⁽³⁾.

Le troisième pont, le « double T », est de fabrication américaine ⁽⁴⁾ et comporte un circuit qui est particulièrement commode pour les hautes fréquences et peut mesurer jusqu'à 40 Mc : s.

La fréquence maximum de mesure est limitée à 20 Mc : s pour notre cellule. L'équilibre du pont est fait par variation de C_B et C_G . Les valeurs de C_1 et R_1 sont calculées essentiellement à partir des valeurs de C_B et C_G sans et avec la cellule branchée, mais ces valeurs subissent plusieurs corrections qui deviennent importantes à haute fréquence. Les détails de l'utilisation de l'appareil seront trouvés dans la littérature de la maison fabricante. Il suffit de mentionner que, comme pour le pont S. E. L. T., le comportement et la gamme de mesure ont été considérablement améliorés.

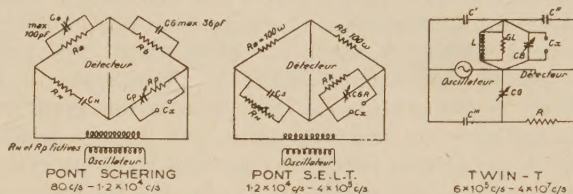


Fig. 3.

Par exemple, nous avons pu multiplier par trois la conductivité mesurable.

2.4. DISPOSITIF DE PRÉPARATION. — Pour la préparation de HBr, nous avons utilisé la réaction du brome sur du naphtalène couvert de xylène [3]. On fait passer le brome dans le xylène au-dessous du niveau du liquide à une vitesse telle qu'elle donne lieu à un dégagement convenable de gaz. Le HBr gazeux produit de cette manière est relativement exempt de vapeur de brome. Le gaz est purifié par passage à travers du phosphore rouge maintenu à une température de -60°C , puis condensé dans un tube maintenu à -80°C , ouvert à l'atmosphère par l'intermédiaire de tubes contenant un mélange d'anhydride phosphorique et de chlorure de calcium. De cette manière nous avons recueilli à peu près 60 cm³ de HBr liquide incolore.

Un robinet A est alors fermé pour isoler le liquide de la partie gauche de l'appareil. Ensuite, on laisse échapper dans l'atmosphère, par une évaporation lente, un tiers du volume de gaz recueilli. Cela fait, une pompe à huile est branchée au tube de sortie et l'on fait le vide dans la cellule de mesure. Puis, cette dernière est mise en communication avec le tube à HBr liquide. On fait alors à nouveau le vide dans la cellule seule, afin d'éliminer l'air restant

⁽³⁾ Thèse de M^{me} Dalbert, de ce Laboratoire.

⁽⁴⁾ General Radio Company of America.

dans les canalisations intermédiaires. L'application d'air liquide au bas de la cellule provoque la distillation du deuxième tiers (20 cm^3) de HBr dans la cellule à travers le mélange desséchant pendant une période d'une heure environ. Le restant de HBr liquide est rejeté. Le bas de la cellule est mis dans de l'alcool à -80°C pour faire fondre l'échantillon. On vérifie que les cylindres sont complètement couverts de liquide et l'on solidifie alors par de l'air liquide appliqué d'en bas. La diminution de volume à la fusion est assez notable et le procédé de congélation peut affecter les propriétés diélectriques (voir paragraphe 3.1).

Dans le cas où la mesure des propriétés diélectriques et de la température de fusion indiquait un échantillon insuffisamment pur, nous avons redistillé de la cellule au tube de remplissage en rejetant la « tête » et la « queue », puis nous avons ajouté du nouvel HBr et répété la distillation lente en rejetant toujours tête et queue. De cette manière, on peut arriver à avoir un échantillon très pur. La pureté est discutée dans le paragraphe 3.4.

Pour la préparation de DBr, nous avons employé une méthode un peu différente, car il était nécessaire de préparer à partir de l'eau lourde. Nous avons donc employé la réaction du brome sur un mélange d'eau lourde et de phosphore rouge, réaction ralentie par une quantité de sable pur sec. Si l'on maintient une température de 5°C , il est possible d'ajouter presque tout le brome nécessaire avant que le DBr soit dégagé en quantité importante. Cela fait, le ballon est connecté à l'appareil et la vitesse de production du gaz contrôlée par la température du mélange. Évidemment, il faut des précautions extrêmes pour éviter l'entrée de l'eau ordinaire. Les procédés de purification, etc. étaient les mêmes que pour HBr.

2.5. MÉTHODE DE MESURE. — Il est nécessaire de contrôler la température de l'échantillon. A cette fin, la cellule était mise dans un bloc massif en laiton dont l'extérieur était entouré de cordon d'amiante. On plaçait l'ensemble dans un grand Dewar dans lequel on versait de l'air liquide, la partie supérieure du bloc étant calorifugée avec du coton. Dans ces conditions, la vitesse minimum de montée de la température était de 4° par heure, vitesse assez lente pour faire convenablement des mesures diélectriques à température variable. Il était facile d'augmenter la vitesse de montée de la température en retirant partiellement le Dewar. On pouvait aussi garder la température constante à n'importe quelle valeur dans la gamme désirée par l'addition périodique de petites quantités d'air liquide.

En général, la température la plus basse était celle de l'azote liquide (77°K), mais il était intéressant d'aller plus loin. Nous avons réussi à atteindre une température de 63°K en pompant l'azote liquide avec une pompe à huile. Dans ce cas, la

cellule était mise sans bloc de laiton dans un Dewar contenant l'azote liquide. Évidemment, le contrôle de la température était moins exact, mais suffisant pour donner une indication précieuse sur le comportement des corps à ces températures. Nous n'avons pas employé l'hydrogène liquide comme réfrigérant, car la dispersion diélectrique à très basse température se trouve à très basses fréquences et en dehors de la gamme de notre pont de basses fréquences.

La plupart des mesures ont été faites à température variable. Mais pour les expériences à température inférieure à la première transition (à $89,8^\circ\text{K}$ pour HBr), il était essentiel de ne pas dépasser cette température de transition dans une série de mesures et préférable d'opérer sur les trois ponts à température fixe. On peut ainsi mesurer la fréquence critique $(^5) f_c$ à une température donnée avec la précision maximum. La valeur de f_c est peut-être plus intéressante que les valeurs absolues des constantes diélectriques. La méthode de mesure à température fixe est plus longue et difficile, mais donne de meilleurs résultats.

3. Résultats expérimentaux. — 3.1. LA CONSTANCE DIÉLECTRIQUE STATIQUE DE HBr ET DE DBr. — La variation de la partie réelle de la constante diélectrique à 80 c:s , en fonction de la température, est donnée sur la figure 4 pour HBr et DBr [27]. Ces valeurs à 80 c:s peuvent être considérées comme les valeurs statiques de ϵ' , sauf aux températures les plus basses, où il subsiste une dispersion vers 80 c:s . Les nombres portés sur les courbes ont été extrapolés à la fréquence zéro par le procédé décrit au paragraphe 3.3. Sur le même graphique, sont marquées par des traits les positions des maxima (points γ) de la chaleur spécifique. La relation entre les deux phénomènes est évidemment très nette. La courbe de l'acide bromhydrique est en accord avec les résultats de Smyth et Hitchcock [1] $(^6)$, sauf pour quelques différences sur la valeur absolue de ϵ' au-dessous de 89°K et sur la hauteur du maximum. Mais ces données expérimentales dépendent de la manière dont s'est effectuée la congélation. Nous avons gardé les valeurs obtenues pour l'échantillon qui présentait le plus grand ϵ' . L'échantillon, une fois refroidi bien au-dessous de la température de transition donne, pour HBr, des valeurs reproductibles de ϵ' et ϵ'' au-dessous de 89°K , pourvu qu'on ne dépasse pas la température de transition.

En accord avec les résultats de Smyth et Hitchcock, nous retrouvons l'hystérésis à la deuxième transition et la petite montée de ϵ' à la troisième.

$(^5)$ La fréquence du maximum de ϵ'' .

$(^6)$ Notons que l'allure précise de la courbe $\epsilon'_0(T)$ près des deux transitions supérieures de HBr est souvent reproduite de manière incorrecte, voir par exemple, [4] et [5].

Dans le domaine de température de 117° à 186° K, ε' est constant à 4 pour 100 près.

La première transition présente également des phénomènes d'hystérésis déjà étudiés par Damkohler [6]. On remarque que les deux courbes relatives aux températures montantes et descendantes sont disposées symétriquement autour de la température du maximum de la chaleur spécifique. Ce fait est remarquable, étant donné que le maximum de C_p a toujours été déterminé en faisant monter la température.

A la deuxième transition en températures montantes, la diminution de ε' se trouve exactement à la température du maximum de C_p , tandis qu'en

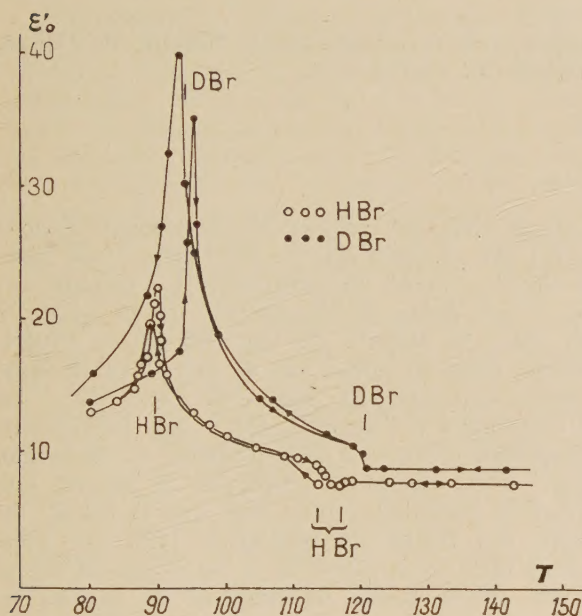


Fig. 4.

températures descendantes, la remontée de ε' est lente et retardée.

Pour DBr, les résultats sont semblables, sauf qu'il n'y a que deux transitions (*). A la première transition, l'hystérésis est beaucoup plus marquée et les deux maxima de ε' se trouvent à un degré de chaque côté du maximum de C_p au lieu d'environ 0,5° pour HBr. De plus, les deux courbes montante et descendante restent écartées l'une de l'autre jusqu'à 10° au-dessous de la transition. La courbe de $C_p(T)$ est également plus large pour DBr que pour HBr [9]. Nous avons fait nos mesures de la dispersion diélectrique dans des conditions telles que les valeurs obtenues sont bien reproductibles.

(*) Les deux transitions supérieures sont distinctes dans les mélanges de HBr et de DBr jusqu'à 40 pour 100 de HBr. A cette concentration, les deux points se confondent [10].

3.2. DISPERSION DIÉLECTRIQUE DE HBr ET DE DBr. — Nous avons observé, dans notre gamme de fréquences, une dispersion diélectrique (variation de ε'

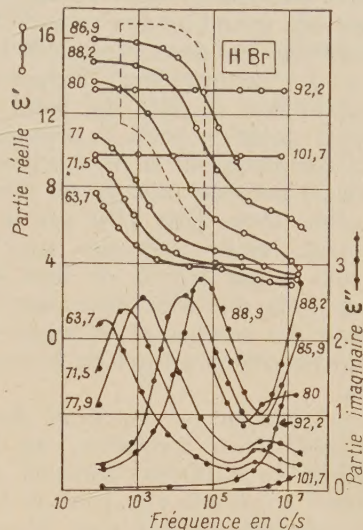


Fig. 5.

avec la fréquence), mais seulement à des températures inférieures à la première transition ou légèrement supérieures.

Sur la figure 5 est représentée la variation de ε' et ε'' en fonction de la fréquence à température invariable pour HBr [26]. On voit qu'il existe deux domaines de dispersions, ce qui est mis nettement en évidence par les courbes en ε'' .

La première dispersion à basses fréquences avait

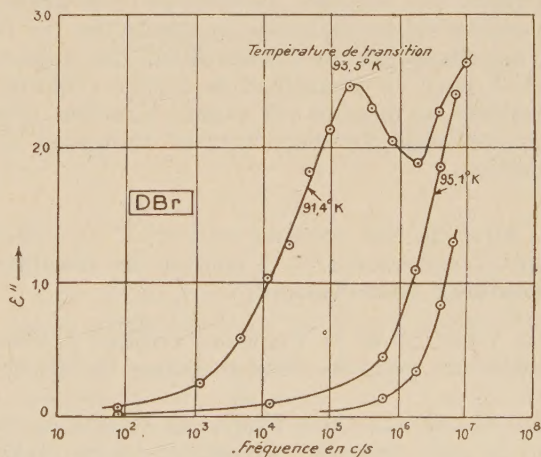


Fig. 6.

été observée par Smyth et Hitchcock [1]; le domaine étudié par ces auteurs est indiqué sur la figure par une ligne en traits interrompus. Cette première dispersion se déplace vers les hautes fréquences

quand la température s'élève et la valeur maximum de ε'' augmente légèrement.

La deuxième dispersion se déplace également vers les hautes fréquences, mais l'amplitude de ε'' augmente très vite quand on approche de la température de transition. Les deux courbes de la figure 6 pour DBr à des températures légèrement inférieures et supérieures à celle du point de transition, montrent qu'en ce point la première dispersion disparaît complètement et brusquement, tandis que la deuxième subsiste sans grand changement. On voit la même chose pour HBr sur la figure 5. Malheureusement, notre fréquence maximum de mesure ne nous a pas permis de bien étudier le comportement de la deuxième dispersion. Le changement d'allure des courbes se fait dans un intervalle de 3° au maximum autour de la température de transition.

Il existe certainement un troisième domaine de dispersion à plus haute fréquence, car la valeur de ε' à la limite du deuxième domaine de dispersion est tombée à 3,1, tandis que, pour un échantillon de densité maximum (ce qui n'est sûrement pas vrai pour notre échantillon), on a seulement $n = 2,05$. Il ne semble pas exister de mesures de l'indice de réfraction de HBr solide ou liquide dans l'infrarouge où se trouvera probablement cette dispersion.

Le comportement de DBr est très semblable à première vue, sauf que les deux domaines de dispersion sont plus rapprochés en fréquences.

Bien que les valeurs absolues de ε' et ε'' dépendent de l'histoire de l'échantillon et de la méthode de congélation du liquide dans la cellule, la valeur de la fréquence critique f_c , en semble presque indépendante d'après nos expériences. Il semble donc que la valeur de f_c soit une propriété du corps même, tandis que les valeurs de ε' et ε'' sont affectées par la forme macroscopique de l'échantillon. Les valeurs de ε' et ε'' , pour un échantillon de densité conforme aux résultats des mesures aux rayons X, seront plus grandes que celles observées, surtout au-dessous de la transition.

3.3. ANALYSE DES COURBES DE ε' ET ε'' EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE. — L'analyse des résultats expérimentaux nous donnera :

1° La variation de la fréquence critique f_c avec la température pour les deux domaines de dispersion;

2° La distribution des temps de relaxation si un seul ne suffit pas pour représenter les résultats;

3° La valeur de ε' extrapolée à fréquence zéro ε'_{01} ;

4° La valeur limite de ε' du côté de hautes fréquences pour la première dispersion $\varepsilon'_{\infty 1}$;

5° Les deux valeurs correspondantes pour le deuxième domaine de dispersion ε'_{02} et $\varepsilon'_{\infty 2}$.

Pour cela, il est commode de se servir d'un mode

de représentation proposé par Cole et Cole [11]. Le comportement d'un diélectrique ayant un seul domaine de dispersion défini par une fréquence

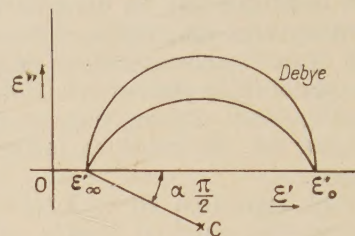


Fig. 7.

critique f_c est représenté par la formule de Debye, équation (6), avec $\alpha = 0$,

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon'_\infty}{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{if}{f_c}\right)^{1-\alpha}} \quad (6)$$

Cole et Cole ont proposé de représenter l'équation (6) par un graphique où l'on porte ε'' en fonction de ε' , f étant un paramètre. La formule (6) avec $\alpha = 0$ donne le demi-cercle de la figure 7 mais, dans la plupart des cas, les points expérimentaux tombent plutôt sur un arc de cercle dont le centre se trouve au-dessous de l'axe des ε' , ce qui correspond à l'équation (6); f_c est maintenant la fréquence critique la plus probable ou moyenne. L'angle α est lu sur le graphique et permet une estimation immédiate, aussi bien que le calcul, du spectre des temps de relaxation [12]. De plus, on peut estimer la valeur de ε'_0 ou ε'_∞ quand on ne connaît qu'une partie du domaine de dispersion.

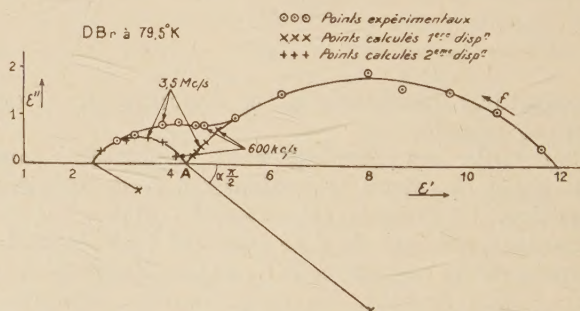


Fig. 8.

Dans la plupart des cas, on n'a affaire qu'à un seul domaine de dispersion et le diagramme de Cole et Cole est simple. Mais ici, nous avons deux domaines rapprochés et la fréquence critique n'est pas celle du maximum de ε'' à cause d'un effet du chevauchement.

La figure 8 montre le diagramme de Cole et

Cole relatif à DBr à 79,5° K, température où les deux domaines chevauchent l'un sur l'autre. Il est évidemment impossible de faire passer par ces points deux arcs de cercle ⁽⁸⁾.

On voit cependant que les points de basse fréquence du premier domaine s'alignent bien sur un tel arc. Pour débrouiller les phénomènes dans la région de chevauchement, nous admettrons que les deux domaines se superposent linéairement. Cette hypothèse est assez naturelle pour les pertes. Pour la partie réelle de la constante diélectrique, elle est plus discutable. Nous posons donc

$$\varepsilon = \varepsilon_1(f) + \varepsilon_2(f) + \varepsilon_\infty, \quad (7)$$

ε représentant la constante diélectrique complexe, $\varepsilon_1(f)$ et $\varepsilon_2(f)$ les apports variables avec la fréquence des deux domaines de dispersion, ε_∞ ce qui en est indépendant. Cela posé, on extrapolera l'arc de cercle des basses fréquences de la figure 8 jusqu'à sa rencontre (A) avec l'axe des abscisses. Sur cet arc, les fréquences se calculent par des relations dérivées de l'équation (6), le paramètre α étant donné par construction. Les points marqués par des x sur la figure sont ainsi calculés. Notre hypothèse revient à supposer que la différence entre la valeur de ε (complexe) à x et la valeur observée $\odot$, qui se rapportent toutes deux à la même fréquence, est due uniquement à la présence de la deuxième dispersion. On doit donc mesurer cette différence du point A, la fin virtuelle de la première dispersion, ce qui donne les points ++. Ces points s'alignent bien sur un second arc de cercle, ce qui semble justifier nos hypothèses. Sur la figure se trouvent indiqués à titre d'exemples les deux groupes de trois points correspondant aux fréquences de 600 kc : s et 3,5 Mc : s.

La construction donne sans ambiguïté la fréquence critique du second domaine $f_{c2} = 5,5 \text{ Mc : s}$, tandis qu'un arc mené directement par les points expérimentaux aurait donné 3,2 Mc : s. Nous obtenons en même temps ε_∞ et l'angle α donnant la distribution des temps de relaxation dans le 2^e domaine. L'analyse ne présente pas de difficulté dans le cas où les deux dispersions sont bien séparées en fréquences.

Les valeurs de f_c ont toutes été déterminées de cette manière. La variation de f_{c1} et f_{c2} avec T est mise en graphique dans les figures 9 et 10, où l'on a porté $\log f_c$ en fonction de $-\frac{1}{T}$.

Il apparaît sur ces courbes une différence très nette entre HBr et DBr. Nous discutons l'interprétation de ces courbes au paragraphe 4.3. Il y a une large distribution de temps de relaxation

pour les deux dispersions et nous n'avons pu déceler aucune variation significative de la largeur de ces distributions avec la température.

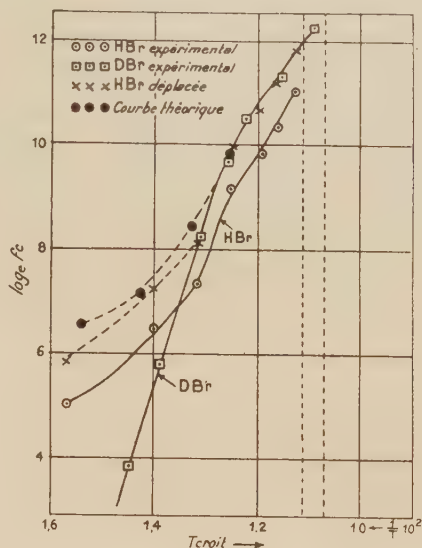


Fig. 9.

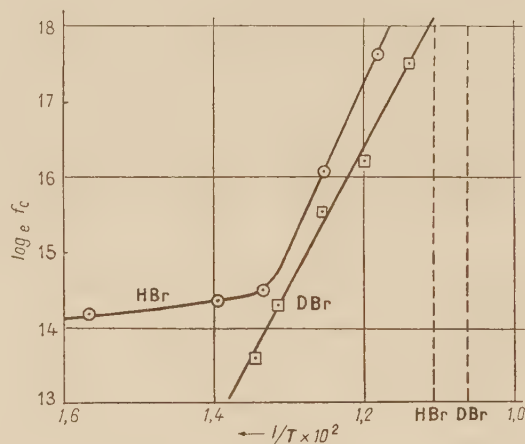


Fig. 10.

3.4. INDICATION DE PURETÉ. — Nous avons plusieurs critères de la pureté de nos échantillons :

a. La température de fusion, mesurable dans la cellule à 1/10° de degré près; tous les points de fusion étaient au maximum de 0,5 au-dessous de la valeur généralement acceptée.

b. La courbe de réchauffement de l'échantillon pendant la fusion; le début et la fin de la fusion étaient parfaitement nets.

c. La constante diélectrique près de la fusion; nous avons trouvé pour des échantillons impurs de HBr et DBr un petit maximum en ε' juste avant

⁽⁸⁾ Ce qui suit est dû principalement à M^{me} Dalbert et sera décrit plus en détail et appliqué à d'autres cas dans sa Thèse, Paris, 1951.

la fusion; ce maximum ne se présentait pas dans les échantillons très purs que nous avons utilisés. Ce phénomène est bien connu comme critère très sensible d'impureté.

d. La valeur élevée de la constante diélectrique; la présence d'une petite fraction d'impuretés ayant une constante diélectrique moyenne dans un matériel de constante diélectrique élevée peut diminuer d'un facteur appréciable la valeur mesurée de ϵ' . Nous avons trouvé cet effet au cours de ce travail et nous avons toujours répété le processus de purification jusqu'à ce que la valeur de ϵ' n'augmente plus.

e. Les températures de transition; celles-ci sont déplacées dans un corps impur. Voir, par exemple, l'effet de l'addition d'argon sur la transition du méthane solide [13].

f. La conductivité du liquide; les valeurs mesurées n'étaient pas supérieures à celles indiquées dans les travaux antérieurs.

Le bilan de ces indications nous a amené à considérer que nos échantillons étaient d'une pureté convenable.

3.5. RECHERCHE D'UN EFFET FERROÉLECTRIQUE. — Il est bien connu que dans les corps ferroélectriques (sel de Seignette, titanate de baryum), la constante diélectrique dans un champ électrique alternatif faible est sensible à la présence d'un champ continu, superposé [14]. Nous avons appliqué un champ variant de zéro à 3 kV : cm. Nous n'avons trouvé aucune variation de ϵ' supérieure à 3 pour 100, erreur possible de nos mesures. Ce résultat négatif sera considéré au paragraphe 4.2.

4. Théorie et discussion des résultats. —

4.1. Introduction. — Comme nos résultats expérimentaux ont apporté des renseignements nouveaux surtout au-dessous de la première transition et un peu au-dessus, nous allons nous borner ici à une discussion du comportement de nos diélectriques dans la phase obtenue à très basse température. Une discussion plus générale sera trouvée dans la thèse déjà citée.

Comme nous l'avons déjà dit, les mesures antérieures [1] indiquaient une dispersion diélectrique dans la phase aux plus basses températures. E. Bauer [15], en particulier, a tenté de décrire théoriquement les phénomènes observés dans HBr en supposant que les effets de dispersion et d'absorption étaient attribuables au passage des dipôles par-dessus une barrière de potentiel s'opposant à leur rotation. La conclusion de cette étude était que la gamme trop restreinte des fréquences empêchait toute interprétation précise. L'expérience nous a montré qu'il fallait également étendre la gamme des températures.

Les résultats de ce travail montrent que les phé-

nomènes sont beaucoup plus compliqués que l'on ne pensait.

4.2. POSSIBILITÉ D'UN EFFET FERROÉLECTRIQUE.

— Nous avons fait l'expérience décrite au paragraphe 3.5 afin de rechercher un effet ferroélectrique dans HBr au-dessous de la première transition. Il semble probable que l'arrangement des molécules dans la phase cristalline stable à ces températures correspond à un état d'ordre à grande distance, aussi bien pour l'orientation des molécules que pour la position de leur centre de gravité [16]. Dans ce cas, on peut envisager deux possibilités :

a. L'arrangement est tel qu'un volume macroscopique du cristal ait un moment électrique différent de zéro (ferroélectricité);

b. Le moment électrique résultant est nul (antiferroélectricité). L'interprétation du comportement diélectrique est très différente dans les deux cas. Dans le cas de la ferroélectricité, on prévoit que la constante diélectrique mesurée dans un champ électrique alternatif faible est sensible à un champ continu superposé. Le résultat négatif de nos expériences indique fortement que nous avons affaire à un état d'antiferroélectricité.

4.3. LES DEUX DOMAINES DE DISPERSION. —

Le fait le plus important que nous ont révélé nos expériences est probablement l'existence dans les cristaux de HBr et DBr de deux domaines de dispersion diélectrique. Malheureusement, il n'a pas été possible d'explorer complètement le domaine à haute fréquence au voisinage et au-dessus de la transition. En particulier, nous n'avons pas pu observer le maximum de ϵ'' à partir de 80° K (*a fortiori* au-dessus du point λ) à cause de notre limitation à 20 Mc : s.

Nous essayerons néanmoins, de discuter les hypothèses possibles et de chercher les plus vraisemblables. Notons d'abord (*fig. 5*) que les deux maxima d'absorption se déplacent vers les hautes fréquences quand la température s'élève. La valeur de $\epsilon''_{1\max}$ croît relativement lentement avec la température tandis que $\epsilon''_{2\max}$ subit une augmentation très marquée à l'approche de la transition. La variation des constantes diélectriques $\epsilon'_{0.1}$, $\epsilon'_{\infty 1}$, $\epsilon'_{0.2}$ et $\epsilon'_{\infty 2}$ est compatible avec celle de $\epsilon''_{1\max}$ et $\epsilon''_{2\max}$ selon la relation générale

$$\epsilon'' = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\epsilon'(\mu) - \epsilon'_{\infty}] \frac{2\pi f}{(2\pi f)^2 - \mu^2} d\mu. \quad [17] \quad (8)$$

Il doit y avoir accroissement notable de $\epsilon''_{2\max}$ à la transition par suite de la disparition de la première dispersion. Au-dessus de la transition, $\epsilon_{1\max}$ doit diminuer de nouveau.

Ces faits et nos connaissances des transitions

d'ordre-désordre nous conduisent aux hypothèses suivantes :

a. Le domaine de dispersion à basse fréquence serait attribuable aux passages des dipôles d'une orientation qui correspond à l'ordre par rapport à leurs voisins à une orientation différente. Le domaine à haute fréquence serait dû au passage vers une autre orientation d'équilibre des dipôles déjà en désordre. Cette hypothèse explique de façon assez simple les croissances rapides de $\varepsilon''_{2\max}$ et lente de $\varepsilon''_{1\max}$. La première transition devient de plus en plus facile quand la température s'élève. Mais le nombre des molécules capables d'effectuer cette transition diminue quand on approche du point λ . En même temps, le nombre des dipôles prenant part à la seconde dispersion augmente d'abord très lentement, puis de manière catastrophique au voisinage du point λ .

Nous ne pensons pas qu'il s'agisse de deux phases distinctes comme l'ont supposé Mayer et Streeter [18], mais d'un équilibre statistique complexe dans une seule phase cristalline.

b. Une autre hypothèse plus générale est la suivante : Il existe dans le réseau, pour chaque dipôle, au moins trois orientations d'équilibre, l'une d'elles étant associée, par exemple, à l'axe du cristal, les autres lui étant normales, si la symétrie est orthorhombique ou tétragonale. La polarisation et les effets de relaxation sont dus aux diverses transitions entre ces orientations. La dilatation anormale au voisinage du point λ augmente la symétrie du réseau et peut, soit faire disparaître une barrière de potentiel, soit rendre identique deux de ces barrières et les temps de relaxation correspondants.

c. Le déplacement d'une molécule entraîne une modification des positions des molécules environnantes. Il est donc possible qu'une des dispersions corresponde au mouvement d'un groupe de molécules et l'autre au déplacement, essentiellement, d'une seule molécule.

Il n'est pas possible encore de se décider entre ces différentes hypothèses et il est probable que la réalité correspond à un état intermédiaire. La situation sera beaucoup meilleure quand nous aurons des mesures de structure plus précises.

4.4. VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES TEMPS DE RELAXATION DE HBr ET DE DBr. — La variation de la fréquence critique f_c avec la température T au-dessous du point λ aux plus basses températures est représentée pour la première dispersion sur la figure 9, sur la figure 10 pour la seconde.

La théorie du passage par dessus une barrière de potentiel [19], [20], [25] donne les formules suivantes :

$$f_c = \nu B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (9)$$

où ν est la fréquence de libration dans le champ des forces qui crée la barrière de hauteur ΔE ; B est lentement variable avec T , ou bien [21],

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S}{RT}\right). \quad (10)$$

Les deux formules conduisent à prévoir, sous certaines conditions, pour $\log f_c = F\left(\frac{1}{T}\right)$ une droite dont le coefficient angulaire donne l'énergie d'activation ΔE .

Pour DBr (fig. 9), dans la dispersion à basses fréquences, aux basses températures, nous obtenons une droite qui donne $\Delta E = 6,5$ kcal/mole. En appliquant la relation (10), on trouve $\Delta S = 50$ u. e.

De la relation de Boltzmann $\Delta S = R \ln \frac{P'}{P}$, P' et P étant les nombres de complexions correspondant à l'état activé et à l'état initial, on déduit $\frac{P'}{P} = e^{25}$,

ce qui semble peu vraisemblable. Il est donc très probable que nous nous trouvons dans les conditions où (10) n'est pas valable. Le fait que l'équation d'Eyring ne soit pas valable nous permet de trouver une limite inférieure de ν , $h\nu > kT$ [22], ce qui donne pour HBr, $\nu > 50$ cm⁻¹.

La partie courbée correspond à une *augmentation* de ΔE à l'approche de la transition, si l'on suppose que ΔE est seul variable. Ceci semble peu vraisemblable et il est probable que ΔS varie en même temps.

Dans la courbe relative à HBr, il serait difficile et arbitraire d'isoler une partie rectiligne. Mais une simple translation parallèle à l'axe des fréquences fait coïncider (aux erreurs d'expérience près) les parties supérieures des deux courbes HBr et DBr. Ce déplacement revient à multiplier la fréquence critique de HBr par un facteur 2,5 pour tomber à la même température, sur celle de DBr. Une fois cette translation faite, les deux courbes s'écartent nettement aux basses températures. Comme nous pouvons considérer comme normal le comportement de DBr, ce fait révèle une anomalie dans celui de HBr.

Il en résulte que nous avons deux choses à expliquer. Premièrement que la fréquence critique de DBr est, en général, plus élevée que celle de HBr d'un facteur de 2,5 environ, deuxièmement, le comportement anormal de HBr à très basses températures. Nous allons considérer d'abord le premier problème, c'est-à-dire $f_{cD} > f_{cH}$.

La vitesse des composés lourds est généralement plus petite que celle des composés légers. De même, $\nu_D < \nu_H$ conduiraient, par l'application de l'équation (9), à une vitesse plus faible d'un facteur $\sqrt{2}$. L'énergie résiduelle au zéro absolu agirait dans le même sens. On peut imaginer, cependant, une explication qui semble raisonnable : le composé deutéré est, en moyenne, plus sphérique que le composé léger, car l'amplitude de la vibration

interne au zéro absolu est plus faible. La valeur de ΔE est probablement déterminée surtout par les forces de répulsion. Il en résulte que $\Delta E_{\text{DBr}} < \Delta E_{\text{HBr}}$ et, par suite, $f_{cD} > f_{cH}$. Il y a des raisons de penser que la différence n'est pas due à un effet quantique.

Il reste maintenant à discuter la question de la différence des fréquences critiques f_{cH} et f_{cD} à basses températures.

4.5. EXPLICATION DU COMPORTEMENT DE HBr ET DBr A BASSES TEMPÉRATURES PAR UN « EFFET TUNNEL ». — Rappelons que si, pour DBr, $\log f_c$ est

une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$, il n'en est pas de même

pour HBr : la courbe présente un coude assez brusque. Ce fait est d'autant plus remarquable qu'il n'y a aucune raison de supposer que les structures et les dimensions de HBr et de DBr cristallins ne soient pas presque identiques. La déviation de $\log f_{cH}$ de la droite est si nette et débute si brusquement, quand la température s'abaisse, qu'il paraît difficile de l'expliquer comme une déviation classique de l'équation (10), quoique l'inégalité $h\nu > hT$ intervienne pour HBr à une température plus élevée que pour DBr. Nous pensons que cette différence provient de l'existence, pour HBr, d'un effet quantique qui n'intervient pas dans le cas de DBr aux températures étudiées.

On peut s'attendre à des effets quantiques, car la longueur d'onde de de Broglie associée à un proton ayant une énergie kT à 70°K est de $3,7 \text{ \AA}$, du même ordre de grandeur que le côté du cube élémentaire du réseau ($5,7 \text{ \AA}$). L'intervention de phénomènes quantiques est suggérée également par les faits que l'anomalie apparaît pour l'hydrogène et non pour le deutérium, et qu'elle devient importante aux basses températures.

Le phénomène quantique est « l'effet tunnel », qui peut apparaître, soit comme passage au travers d'une barrière de potentiel gênant la *rotation*, soit comme passage du proton *par translation* d'une molécule à l'autre. La première hypothèse nous paraît plus vraisemblable et elle s'adapte bien aux résultats expérimentaux. Nous l'avons donc examinée plus en détail.

Commençons par examiner le cas du passage d'une particule *par-dessus* une barrière de potentiel en mécanique classique. Nous admettons que la barrière a une forme rectangulaire, symétrique, de hauteur A et d'épaisseur d . Supposons que les particules se comportent comme celles d'un gaz parfait : le nombre dN des particules qui arrivent, par seconde, avec une énergie comprise entre E et $E + dE$ est

$$dN = \frac{N}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} dE. \quad (11)$$

Seules les particules possédant une énergie $E > A$

peuvent franchir la barrière. Il en résulte que la fréquence de passage f_c est donnée par

$$f_c \propto \frac{N}{kT} \int_A^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE = N e^{-\frac{A}{kT}}. \quad (12)$$

L'équation (12) est en gros du même type que l'équation (10).

En mécanique quantique, il existe, pour les particules possédant une énergie $E < A$ une probabilité de traverser la barrière, exprimée par un coefficient de transmission $\gamma(E)$. La fréquence f_c sera donc plus grande que dans le cas classique et nous aurons

$$\begin{aligned} f_c &\propto \frac{N}{kT} \int_0^\infty \gamma(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE \\ &= \frac{N}{kT} \int_A^\infty \gamma_{E>A}(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE + \frac{N}{kT} \int_0^A \gamma_{E<A}(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE \\ &\propto f_s + f_t \end{aligned} \quad (13)$$

f_s et f_t étant respectivement les contributions des molécules ayant $E > A$ (passant par-dessus la barrière) et $E < A$ (passant par effet tunnel). La contribution relative de f_t sera d'autant plus grande que la température sera plus basse et que les particules seront plus légères. Qualitativement, il semble bien qu'un tel effet puisse expliquer nos observations.

Les formules analytiques qui donnent $\gamma(E)$ sont bien connues [23], nous les écrirons sous la forme

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{E>A} &= \frac{1}{\left[1 + \frac{A^2}{4E(E-A)} \sin^2 \varphi \right]}, \\ \text{avec } \varphi &= \frac{2\pi d}{h} \sqrt{2m(E-A)}, \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{E<A} &= \frac{16E(A-E)}{A^2} e^{-c\sqrt{A-E}}, \\ \text{avec } c &= \frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m}, \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

où m est la masse de la particule et (14b) n'est valable que pour $C\sqrt{A-E} > 10$, condition qui est satisfaite ici.

La courbe de la figure 11 représente, en fonction de E , la valeur de $\gamma(E) \exp \frac{(A-E)}{kT}$, calculée à l'aide des équations (14). Elle se rapporte pour les points $\circ\circ\circ$ à des protons arrivant avec une énergie thermique correspondant à 70°K , sur une barrière de 6 kcal/mole de hauteur et de $2 \text{ \AA}$ d'épaisseur. L'aire limitée par la courbe et les valeurs $0 < E < A$ est proportionnelle à f_t ; pour $A < E < \infty$, proportionnelle à f_s . Les points $\bullet\bullet$ se rapportent à des deutons.

En mécanique classique, $\gamma_{E>A} = 1$ et l'examen

de l'expression (14 a) montre que $\int_A^\infty \gamma_{E>A} e^{-\frac{E}{kT}} dE$ ne diffère en première approximation de l'expression classique (12) que par un facteur $\frac{1}{K}$, où K est un nombre de l'ordre de l'unité qui varie peu avec la masse de la particule.

Dans ce cas, nous avons

$$\frac{f_t}{f_s} = \frac{16K}{A^2 kT} \int_0^A E(A-E) \exp \times \left[\frac{A-E}{kT} - c\sqrt{A-E} \right] dE. \quad (15)$$

Pour les protons et dans les conditions où nous nous trouvons ici, on peut démontrer que l'exposant dans l'équation (15) est une différence de deux grands nombres. La valeur relative de $\frac{f_t}{f_s}$ est donc très sensible au choix des valeurs des paramètres T , d , m et moins à celui de A .

Avant de calculer les valeurs explicites de $\frac{f_t}{f_s}$, nous allons améliorer un peu le modèle. D'abord, nous n'avons pas affaire à un gaz idéal de particules, mais à des protons (ou des deutons) liés par des forces de valence à des atomes de brome et effectuant des vibrations de translation et de rotation (libration). L'énergie des particules attaquant la barrière sera quantifiée avec des niveaux $(n + \frac{1}{2})h\nu$, où ν est la fréquence des vibrations.

Le nombre de molécules possédant une énergie $(n + \frac{1}{2})h\nu$ est donné par

$$N_{(n + \frac{1}{2})h\nu} \propto e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{kT}}.$$

Évidemment, la vibration ne peut pas être considérée comme harmonique pour des valeurs élevées de n . Nous négligeons l'anharmonicité parce que nous avons vu que seules les particules de faible énergie sont importantes dans l'effet tunnel (fig. 11).

Il faut aussi que $\frac{1}{2}h\nu \ll A$ et, avec cette condition, on pourra employer les équations (14) sans commettre d'erreur trop importante.

L'équation (15) devient alors :

$$\frac{f_t}{f_s} \approx K \frac{16}{A^2} \frac{h\nu}{kT} \sum_{n=0}^{n'} E(A-E) \exp \times \left[\frac{A-E}{kT} - c\sqrt{A-E} - \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{kT} \right], \quad (16)$$

où $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$; n' est une valeur de n assez

grande pour que la contribution à la somme des termes $n > n'$, $(n + \frac{1}{2})h\nu < A$ soit négligeable.

Il est nécessaire de choisir la valeur du paramètre ν . Si l'on admet $A = 6,5$ kcal : mol, énergie d'activation expérimentale de DBr, déterminée par la courbe de la figure 9 pour $T < 80^\circ \text{K}$, l'équation (16) ne sera valable que si $\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$ ($h\nu_{500} = 1,4$ kcal : mol). Ces valeurs de ν tombent dans la région des fréquences de librations. L'équation (16) ne saurait s'appliquer si $\nu = 2466 \text{ cm}^{-1}$ (fréquence de vibration de la molécule HBr), car $h\nu_{2466} \approx 7$ kcal : mol. Ce serait le cas de l'échange protonique entre molécules voisines.

Si nous admettons pour les deux corps HBr

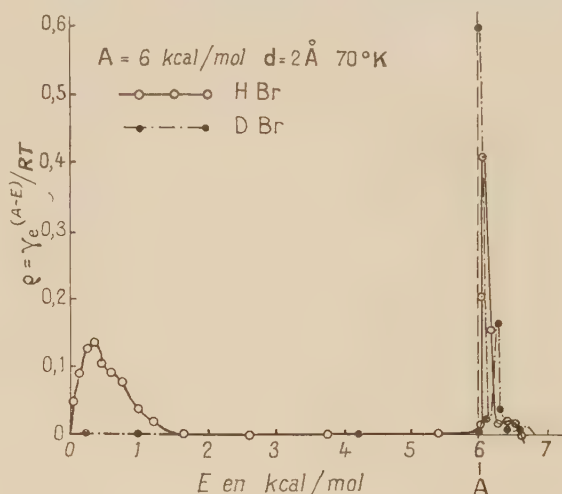


Fig. 11.

et DBr, $A = 6,5$ kcal : mole, l'effet de la variation des paramètres d , T et m sur le rapport $\frac{f_t}{f_s}$ est exprimé dans le tableau I. Pour $\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$, $A = 45 h\nu$.

TABLEAU I.

	$d(\text{en } \text{\AA})$	H ou D.	$T(^{\circ}\text{K})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\frac{1}{K} \frac{f_t}{f_s}$	Remarques.
1...	$\left\{ \begin{matrix} 1,8 \\ 1,9 \\ 2,0 \end{matrix} \right\}$	H	70	50	$\left\{ \begin{matrix} 144 \\ 26 \\ 2 \end{matrix} \right\}$	Effet de d
2...	1,9	H	$\left\{ \begin{matrix} 80 \\ 75 \\ 70 \\ 65 \end{matrix} \right\}$	50	$\left\{ \begin{matrix} 0 \\ 3 \\ 26 \\ 616 \end{matrix} \right\}$	Effet de T
3...	1,9	H	70	$\left\{ \begin{matrix} 500 \\ 50 \\ 10 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 26 \\ 26 \\ 26 \end{matrix} \right\}$	Effet de ν à 70°K
4...	1,9	H	80	$\left\{ \begin{matrix} 500 \\ 10 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} \right\}$	Effet de ν à 80°K
5...	1,9	$\left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{D} \end{matrix} \right\}$	65	50	$\left\{ \begin{matrix} 616 \\ 0 \end{matrix} \right\}$	Effet isotopique

On remarque que la valeur de $\frac{1}{K} \frac{f_i}{f_s}$ est indépendante de ν pour $10 < \nu < 500 \text{ cm}^{-1}$ (cas 3 et 4). Ce paramètre n'intervient donc pas en fait. La valeur $d = 1,9 \text{ \AA}$ a été choisie comme donnant le meilleur accord avec l'expérience (voir tableau II). Deux résultats purement qualitatifs émergent de ce tableau : c'est l'absence d'effets quantiques mesurables avec le proton pour $T > 80^\circ \text{ K}$ et à toutes températures pour le deuton, ce qui est conforme à l'expérience (9). Le tableau II montre la comparaison du rapport $\frac{f_i}{f_s}$ calculé avec la valeur expérimentale $\left(\frac{f_{ch}}{f_{cb}} - 1\right)$ corrigée (10).

TABLEAU II.

1. $T (^\circ \text{K})$.	2. $\left(\frac{f_{ch}}{f_{cb}} - 1\right)$ corrigé.	3. $\frac{f_i}{f_s}$ pour $d = 1,9 \text{ \AA}$.	4. $\frac{f_i}{f_s}$ pour $d = 2,0 \text{ \AA}$.
80.....	0	0	0
75.....	1,5	1,5	0
70.....	14	13	1
65.....	179	313	34

Nous avons admis $K = 2$. En réalité, K va dépendre de la masse de la particule et de la température, mais ces variations sont faibles et leur calcul ne serait pas justifié. De même, nous ne pouvons pas nous attendre à un accord parfait entre les rapports $\frac{f_i}{f_s}$ donnés par le calcul et l'expérience. Par contre, la marge d'incertitude sur les paramètres d et T est très faible, étant donnée l'extrême sensibilité du résultat final aux valeurs de ces paramètres (tableau I).

La comparaison des colonnes 2 et 3 de ce tableau montre qu'il est possible d'expliquer les résultats expérimentaux par l'effet tunnel et cela même avec un modèle très grossier. Voir aussi la figure 9.

On peut faire à ce modèle et à nos calculs plusieurs objections dont nous allons examiner quelques-unes :

a. Hypothèse d'une barrière rectangulaire : les formules qui s'appliquent au cas d'une barrière arrondie montrent que la correction à apporter aux valeurs numériques n'est pas très importante, quand la forme de la barrière est raisonnable [24].

b. Hypothèse d'une barrière symétrique : la dissymétrie serait de l'ordre de $0,2 \text{ kcal : mol}$, c'est-à-dire 3 pour 100 seulement pour une barrière de $6,5 \text{ kcal : mol}$.

(9) Pour DBr, l'effet tunnel ne devient important que pour $T < 50^\circ \text{ K}$. Si la décroissance de f_c suivait jusqu'à cette température la même loi que dans le domaine étudié, on aurait, à 50° K , $f_c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ c : s}$. Le phénomène est donc inobservable.

(10) Voir la correction au paragraphe 4.4.

c. A et d sont supposés indépendants de la température : il est probable que le coefficient de dilatation est assez petit dans l'intervalle de température considéré pour que notre approximation soit justifiée.

d. Nous avons négligé la possibilité d'une modification de la barrière par le déplacement même de la molécule, qui peut entraîner un réarrangement des molécules voisines. En d'autres termes, nous avons négligé tout effet coopératif possible. Il est assez probable que les phénomènes coopératifs de ce genre sont peu importants à des températures situées assez loin au-dessous du point de transition.

Considérons maintenant la possibilité d'interpréter la polarisation diélectrique par un mécanisme de *transfert de proton*, comme on l'a proposé pour la glace. Ce processus serait coopératif. L'analyse mathématique d'un tel processus est très difficile. Il est néanmoins possible de démontrer par un calcul analogue à celui de Bernal et Fowler [28] qu'un tel processus de transfert de proton, s'il n'est pas coopératif, n'est pas conforme aux expériences. Nous ne pouvons pas exclure formellement l'hypothèse d'un transfert coopératif.

Si notre analyse de l'effet tunnel est exacte, on doit conclure que le déplacement des molécules HBr et DBr par un champ électrique extérieur est gêné par une barrière de potentiel de $6,5 \text{ kcal : mol}$ de hauteur et de $1,9 \text{ \AA}$ d'épaisseur et que la fréquence du mouvement oscillatoire dans le trou du potentiel est inférieure à 500 cm^{-1} . D'autre part, il a été démontré déjà que $\nu > 50 \text{ cm}^{-1}$ et l'on peut montrer en considérant la phase cristalline antérieure à la liquéfaction que $\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$. On peut en conclure que $100 < \nu < 500 \text{ cm}^{-1}$ et le déplacement est une libration (oscillation de rotation), ce qui convient bien avec $d = 1,9 \text{ \AA}$ dans le réseau de HBr.

Si notre interprétation est exacte, il doit exister dans le spectre Raman et dans le spectre infrarouge de HBr solide au-dessous du point de transition une bande correspondant à la libration et située entre 100 et 500 cm^{-1} ($40 - 200 \mu$). Dans DBr, cette fréquence serait plus faible d'un facteur $\sqrt{2}$. Une telle bande n'a pas encore été signalée.

Un mécanisme de polarisation diélectrique tel que nous le proposons n'a encore jamais été envisagé. Il pose une série de problèmes dont un des plus intéressants est la contribution aux pertes diélectriques des molécules passant à travers la barrière. Il résulte de nos expériences que la dissipation de l'énergie (les pertes diélectriques) ne dépendent pas du mécanisme de passage de barrière, car les valeurs de ϵ'' sont très semblables pour HBr et DBr, jusqu'aux plus basses températures observées.

La description moléculaire de la dissipation de l'énergie au cours du passage à travers la barrière est difficile, mais une explication phénoménologique est facile et résulte du fait que toute diminution

de ϵ' entraîne nécessairement des pertes diélectriques, quelle que soit son origine [17] (voir l'équation (8)).

Nous avons considéré la possibilité d'appliquer la même analyse à la deuxième dispersion (à plus hautes fréquences). On voit sur la figure 10 que l'on a un comportement semblable, une déviation subite de f_c pour HBr à basses températures. Malheureusement, les résultats expérimentaux ne sont pas très exacts. Néanmoins, si l'on prend $\Delta E_2 = 3,5$ kcal : mol, valeur dérivée de la figure 10 pour DBr et si l'on applique le même calcul que pour la première dispersion, on trouve qu'il est nécessaire de prendre $d = 1,6$ Å pour reproduire « le coude » observé pour HBr à la température observée.

5. Conclusion. — Dans ce travail, nous avons repris les mesures des propriétés diélectriques de HBr pour une gamme plus étendue de fréquences et de températures que nos prédécesseurs. Nous avons également étudié le DBr pour lequel il n'existait pas de mesures antérieures.

Notre travail a révélé le fait inattendu de l'existence de deux domaines de dispersion diélectrique dans HBr et DBr pour des températures inférieures au premier point λ . Tous deux se déplacent vers les hautes fréquences avec la température. Nous

avons constaté que l'une de ces dispersions a une amplitude presque constante et qu'elle disparaît brusquement à la transition, tandis que l'autre a une amplitude croissante avec la température et continue à exister au-dessus du premier point λ en s'amplifiant encore. Ces faits sont importants pour notre connaissance de la nature des transitions du deuxième ordre.

Nous pensons que l'introduction d'un effet tunnel de rotation est nécessaire pour expliquer la variation de la fréquence critique de HBr et DBr avec la température. Ce fait semble actuellement unique et nouveau dans l'étude des diélectriques.

Ces mesures font prévoir qu'on obtiendra des renseignements extrêmement précieux en étendant les recherches à des fréquences plus élevées et plus basses, ainsi qu'à des températures inférieures à celles que nous avons atteintes, ce qui est tout à fait réalisable avec les techniques actuelles.

Je tiens à remercier très vivement MM. Bauer et Magat, qui m'ont accueillis au Laboratoire de Chimie physique, à Paris et qui m'ont offert toute l'aide possible pendant que ces recherches étaient en cours.

Je dois aussi remercier le Centre National de Recherche Scientifique pour une bourse.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] SMYTH et HITCHCOCK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1830.
- [2] POWLES. — *Trans. Faraday Soc.* (à paraître); *Rep. Elec. Res. Ass.*, L/T 259.
- [3] CASTLE et BULLOCK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1896, **18**, 105.
- [4] EUCKEN. — *Z. Electrochem.*, 1939, **45**, 126.
- [5] TISZA. — *Report M. I. T.*, juin 1949, n° 127.
- [6] DAMKOHLER. — *Ann. Physik*, (5), 1938, **31**, 76.
- [7] EUCKEN et KARWAT. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **112**, 467.
- [8] GIAUQUE et WIEBE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2193.
- [9] CLUSIUS et WOLF. — *Z. Naturforsch.*, 1947, **9**, 495.
- [10] CLUSIUS. — *Z. Naturforsch.*, 1946, **1**, 142.
- [11] COLE et COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
- [12] KAUTZMANN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 30.
- [13] EUCKEN et VEITH. — *Z. Phys. Chem.*, 1938, **38 b**, 393.
- [14] CADY. — *Piezoelectricity*, Mc Graw-Hill, 1946, 563.
- [15] BAUER. — *Cahiers de Physique*, 1944, **20**, 11; 1944, **21**, 21.
- [16] FRENCKEL. — *Acta Physicochem. U. R. S. S.*, 1935, **3**, 23; *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946, 80 et suiv.
- [17] FROHLICH. — *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949, 8.
- [18] MAYER et STREETER. — *Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1019.
- [19] KRAMERS. — *Physica*, 1940, **7**, 284.
- [20] FRÖHLICH. — *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949, 66.
- [21] GLASSTONE, LAIDLER et EYRING. — *Theory of the Rate Process*, Mc Graw-Hill, 1941, 54; *Advances in Colloid Science I, Interscience*, 1942, 213.
- [22] PELZER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42 A**, 164.
- [23] MOTT et SNEDDON. — *Wave Mechanics and its Applications*, Oxford, 1948, p. 15.
- [24] HIRSCHFELDER et WIGNER. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 616.
- [25] FRANK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1634.
- [26] POWLES. — *Nature*, 1950, **165**, 686.
- [27] POWLES. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 836.
- [28] BERNAL et FOWLER. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

La théorie de Fröhlich
sur la supraconductibilité des métaux.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 juin 1951.

POUR LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

A. CHÂTELET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

J. SARRAILH.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
141848 Quai des Grands-Augustins, 55.

Dépôt légal, Imprimeur, 1952, n° 770.